

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-172608

(43)Date of publication of application : 26.06.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-325488

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 05.12.1996

(72)Inventor : IJIRI YASUO
ZUSHI TOSHIHIRO

(54) SHEET-LIKE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the weight and thickness of a battery by the quantity corresponding to the reduced quantity of a negative electrode active substance layer by setting the effective capacity of the negative electrode active substance layer consisting of graphite of a negative electrode sheet to be in the prescribed range smaller than the conventional relative to the effective capacity of a positive electrode active substance layer of a positive electrode sheet.

SOLUTION: A negative electrode sheet 1 having a negative electrode active substance layer 11 and a positive electrode sheet 2 having a positive electrode active substance layer 22 are laminated through a separator 3 in which the nonaqueous liquid electrolyte is filled, and sealed in a housing body 4 to constitute a battery. When the effective capacity of the negative electrode active substance layer 11 is excessive relative to that of the positive electrode active substance layer 22, the weight and thickness of the battery is increased. While the it is excessively small, possibility of generation of dendrite is increased. Thus, the effective capacity of the negative electrode active substance layer 11 is 80-120, more preferably, 100-110 relative to the effective capacity of the positive electrode active substance layer 11. The battery more excellent in space factor, weight and safety than conventional ones can be provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

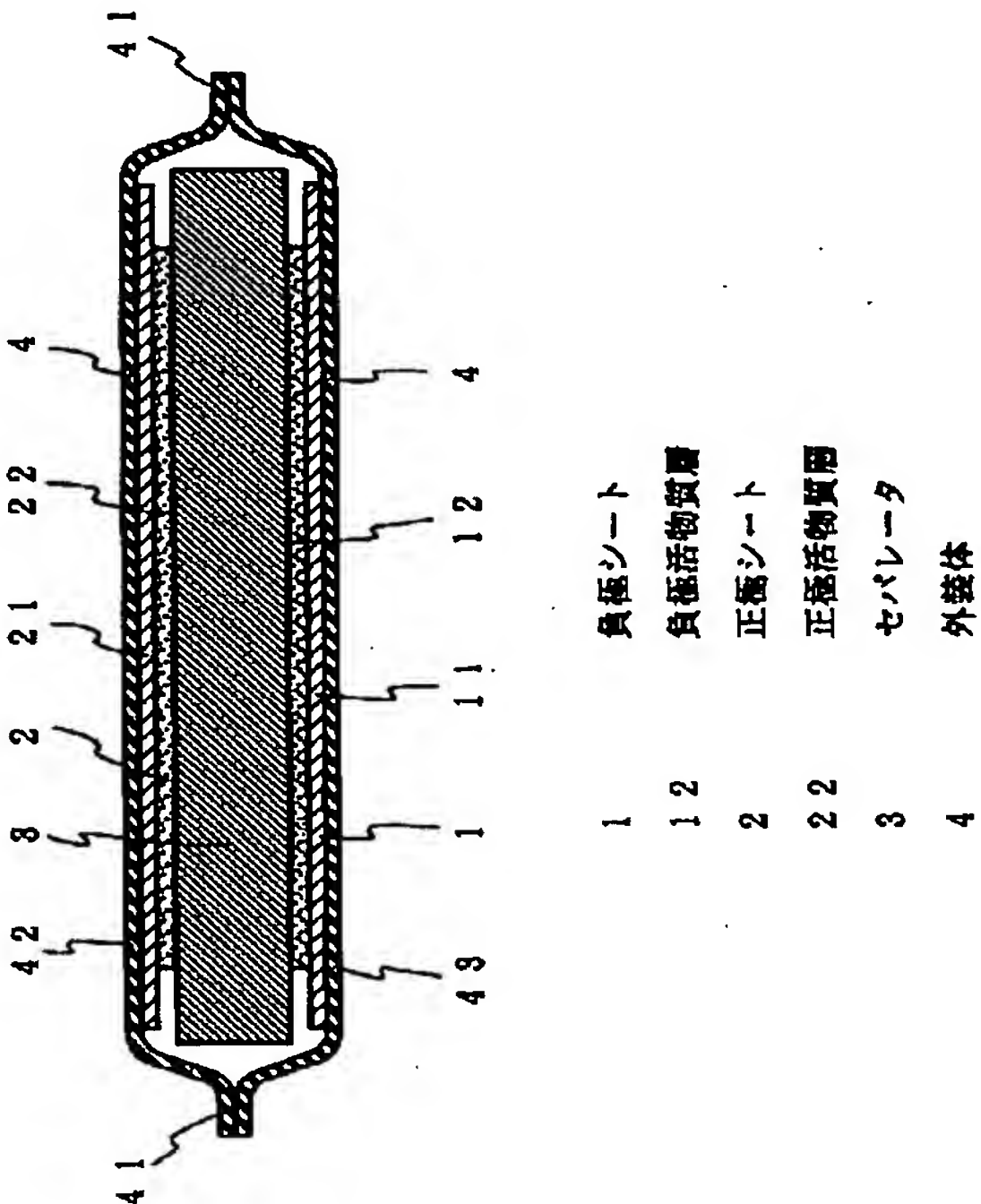
(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z
4/02		4/02	C
			D
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-325488	(71)出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地
(22)出願日	平成 8 年(1996)12月 5 日	(72)発明者	井尻 康夫 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	厨子 敏博 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線工業株式会社伊丹製作所内
		(74)代理人	弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 シート状リチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】 安全であり、しかもスペースファクター並びに軽量の点において一層改善されたシート状のリチウム二次電池を提供することにある。
【解決手段】 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとを用い、正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層のそれは80～120であることを特徴とする。
【効果】 従来品以上にスペースファクター、軽量の点で優れ、しかも安全性が高いので、携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとがその間に電解質の層を介在した状態にて積層されており、且つ正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は80～120であることを特徴とするシート状リチウム二次電池。

【請求項2】 正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は100～110である請求項1記載のシート状リチウム二次電池。

【請求項3】 電解質が非水系の液体電解質である請求項1または2記載のシート状リチウム二次電池。

【請求項4】 正極活物質層がリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1～3のいずれかに記載のシート状リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、特にシート状のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として放電容量の大きいリチウム二次電池が脚光を浴びている。このリチウム二次電池として、従来は主として円柱状や箱型など、立体型電池が主流をなしてきた。しかし近時、立体型電池と比較して放電容量が小さいがスペースファクター並びに軽量の点から、シート状のリチウム二次電池にも関心が高まっている。シート状リチウム二次電池は、基本的には、正負両極シートの間に電解質を介在させた状態にて巻回されることなく適当な外装シートにて封止した構造を有する。電解質については、立体型電池と同様に、固体のものと液体のもの

とが提案されている。液体電解質は、立体型電池の場合と同様に、これをセパレータに含浸した状態で使用される。

【0003】ところで、最近におけるシート状リチウム二次電池の一層の軽量化や薄化の要求は益々強くなっているにも拘らず、従来品はそれらの点において實際上未改良の状態にある。以下、その理由について説明する。

【0004】円柱状や箱型などの立体型のリチウム二次電池においては、負極シートと正極シートとがその間に電解質層を介在して、且つ多数回ロール巻きされた状態にて外装容器内に収容されている。かかる多数回ロール巻きの構造の故に電池の内部は放熱性が悪く、このために電池内部で何等かの理由で異常事故が生じて過電流が流れると、それによる局所的な過熱が生じ、つい

でそれが累積伝播して電池が発火する危険がある。特に、正極活物質層の実効容量に対して負極活物質層のそれが過少であると、爆発の危険が増大する傾向がある。例えば、釘貫通実験による電池の発火試験を報じた電気通信学会技報、PE94-57、CPM94-100(1995-01)には、黒鉛からなる負極活物質層を有するリチ

ウム二次電池においては、発火などの危険防止のために該負極活物質層の実効容量を正極活物質層のそれ100に対して少なくとも170とすることの必要性が指摘されている。

【0005】かかる立体型のリチウム二次電池における実効容量比が、従来のシート状リチウム二次電池にも採用されてきた。負極活物質層の実効容量は、後記する通り、該層を形成する負極活物質の使用量に比例するので、その増大は負極活物質層の、ひいては電池自体の高重量、高厚さに繋がっている。

【0006】ところで、本発明者らは実効容量が種々の黒鉛からなる負極活物質層を有するシート状リチウム二次電池について釘貫通実験やその他の局所破壊実験を行ったところ、予想外にも負極活物質層がかなり低実効容量の場合でも、電池の他所は勿論のこと局所破壊箇所すら実質的な温度上昇は見られず頗る安全であることが判明した。かく安全なる理由は、シート状リチウム二次電池が一般的に薄くて放熱性が極めて良好なために、電池内部で局所的な過熱が生じても極く短時間内に冷却するからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の新知見に基づいて完成したものであって、本発明の課題は、安全であり、しかもスペースファクター並びに軽量の点において一層改善されたシート状のリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、つぎの特徴を有する。

(1) 黒鉛からなる負極活物質層を有する負極シートと正極シートとがその間に電解質の層を介在した状態にて積層されており、且つ正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は80～120であることを特徴とするシート状リチウム二次電池。

(2) 正極活物質層の実効容量100に対して負極活物質層の実効容量は100～110である上記(1)記載のシート状リチウム二次電池。

(3) 電解質が非水系の液体電解質である上記(1)または(2)記載のシート状リチウム二次電池。

(4) 正極活物質層がリチウム含有遷移金属酸化物からなる上記(1)～(3)のいずれかに記載のシート状リチウム二次電池。

【0009】

【作用】正極活物質層の実効容量に対して負極活物質層のそれを従来のように大きくする必要がなく、例えば正極活物質層と等量とすることも可能である。よって負極活物質層の量を少なくし得る分量だけシート状リチウム二次電池の重量や厚みを小さくすることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、正極活物質、正

負の各集電体、固体や液体の電解質、および液体電解質を用いる場合に必要なセパレータなどは、いずれもリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池の分野で従来から知られているものであってよい。

【0011】負極活物質のみ黒鉛からなるものが採用されるが、これとてリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池の分野で従来から知られているものであってよい。黒鉛の好ましい例を挙げると、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類であり、結着剤としては、ポリテトラフル

オロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどである。負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量100重量部あたり80~96重量部程度である。

【0012】正極活物質として好ましい例を挙げると、負極との電位差が少なくとも1Vであるもの、例えばV、O₂、MnO₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂、LiNiO₂、Li-Co-P系複合酸化物(LiCo_{0.5}P_{0.5}O₂、LiCo_{0.5}P_{0.5}O₂、LiCo_{0.5}P_{0.5}O₂、LiCo_{0.5}P_{0.5}O₂、Ni_{0.5}P_{0.5}O₂、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}P_{0.5}O₂など)、TiS₂、MoS₂、MoO₃などのリチウム含有遷移金属酸化物である。これらのうちでも、二次電池の起電力や充放電電圧を特に高くすることができるLi-Co-P系複合酸化物が特に好ましい。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどである。導電剤としては、各種の導電性黒鉛や導電性カーボンブラックなどでよい。正極活物質の使用量は、正極活物質、結着剤、および導電剤の合計量100重量部あたり80~95重量部程度であり、結着剤の使用量は正極活物質100重量部あたり1~10重量部程度であり、また導電剤の使用量は正極活物質100重量部あたり3~15重量部程度である。

【0013】負極集電体としては、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属の、厚さ5~100μm程度、特に8~50μm程度の箔や穴あき箔、厚さ20~300μm程度、特に25~100μm程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。正極集電体としては、アルミニウ

$$\text{実効容量} = C \times W$$

ここに、Cは正負の各活物質層中に存在する活物質1gあたりの単位容量(mAh/g)であり、Wは活物質層中の合計活物質の重量(g)である。正負の各活物質層の単位容量や実効容量は、対抗電極の活物質並びに使用する電解質の種類によって異なるので、本発明においては実効容量は、下記の方法で測定された値とする。

〔実効容量の測定方法〕藤島 昭ら著の「電気化学測定法(上)、P6、技報堂出版、1991年(東京)」に記載の三電極方式に準拠し、対電極および参考電極として金属リチウムを用いて測定する。電解質として固体電

* ウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属の、厚さ10~100μm程度、特に15~50μm程度の箔や穴あき箔、厚さ25~300μm程度、特に30~150μm程度のエキスパンドメタルなどが好ましい。

【0014】負極シートは、負極集電体の片面または両面に負極活物質と結着剤との混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成した厚さ20~500μm程度、特に50~200μm程度の負極活物質層を有するものが例示される。一方、正極シートは、正極集電体の片面または両面に正極活物質と結着剤との混合組成物を塗布し、十分に乾燥して形成、圧延して形成した厚さが、20~500μm程度、特に50~200μm程度の正極活物質層を有するものが例示される。

【0015】固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、変性ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフォスファゼン、アクリル樹脂、ポリメチルシロキサン、ポリビニル化合物、ポリビニリデンフルオリド、および各種ゴムなどの有機高分子の一種または二種以上の混合物、あるいは該有機高分子の一種または二種以上の混合物と後記する非水系の液体電解質とからなるゲル状物などが例示される。非水系の液体電解質としては、塩類を有機溶媒に溶解させた電解液が使用できる。該塩類としては、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiAlCl₄、Li(CF₃SO₂)₂Nなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが例示され、それらの一種または二種以上の混合物が使用される。また電解液中における上記塩類の濃度は、0.1~3モル/リットル程度が適当である。

【0016】本発明において、正負の各活物質層の実効容量(mAh)は、下式(1)にて与えられる。

$$(1)$$

解質を使用する場合には、上記正負極シート間の間隔に等しい厚さのシートを気密に介在させ、一方、液体電解質を用いる場合には、任意の材料からなるセパレータシート内に該液体電解質が気密に含浸された状態にて上記の正負極シート間の間隔を保持するようにする。

【0017】正極活物質層の実効容量に対する負極活物質層の実効容量が過大であると、本発明の課題が達成されず、一方、過少であるとデンドライトが発生する可能性が増大する。したがって負極活物質層の実効容量は、正極活物質層の実効容量100に対して80~120、

好ましくは100～110とする。

【0018】

【実施例】以下、本発明を図例を用いて一層詳細に説明する。図1は本発明の実施例の上面図であり、図2は図1におけるX-X線に沿った断面図である。図1、図2において、1は負極シート、11は負極集電体、12は負極活物質層、2は正極シート、21は正極集電体、22は正極活物質層、3は負極シート1と正極シート2との間に介在されたセパレータ、4は2枚の外装シート42、43からなる外装体、41は外装体4の封止部、5は負極ターミナル、6は正極ターミナルである。セパレータ3および外装体4内には、非水系の液体電解質が気密に充填されている。

【0019】外装シート42、43としては、気体および水に対して非透過性のもの、例えば銅、アルミニウムなどの金属箔の両面にポリエステルやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂ラミネート層を有する複合シートが好ましく、該熱可塑性樹脂ラミネート層を利用して内容物を熱融着封止することができる。

【0020】正極活物質層22の全端縁は、図示する通り、負極活物質層12の端縁より外に出ておらず、しかして図1の実施例においては負極活物質層12は正極活物質層22よりも広面積を有するが、前記した方法で測定した正負の各活物質層の実効容量は前記した範囲内にある。なお本発明において、正極活物質層22の全端縁が、負極活物質層12の端縁より外に出ないようにすることは必ずしも必要ではないが、デンドライト発生防止の点から好ましい。その場合、正負極活物質層の端縁間の差は、少なくとも0.5mm程度、特に0.5～5mm程度とすることが好ましい。負極活物質層12と正極活物質層22との間隔は、通常の立体状リチウム二次電池における間隔と同程度、例えば10～100μmである。

【0021】図1、2に示す実施例は、つぎに示す方法例により製造することができる。負極ターミナル5を溶接した負極シート1、セパレータ3、および正極ターミナル6を溶接した正極シート2を重ねて得たアセンブリを2枚の外装シート42、43の間に設置し、外装シート42、43の3方を熱融着にて封止して一方だけ未封止のままとした封筒状の外装体4を得る。ついで減圧下において外装体4内に非水系の液体電解質を充填し、減圧状態を保持したままで外装体4の残る一方を熱融着にて封止してシート状リチウム二次電池を得る。

【0022】本発明においては、負極シートと正極シートとの二シートを図2に示すように単純に重ねるだけでもよいが、シート状リチウム二次電池の単位面積あたりの電池の容量を大きくするために、例えば両面に負極活物質層を有する1枚の長尺の負極シートを2回以上折り畳み、その各折り畳み層間に正極シートを挿入設置させるもよい。その際、該正極シートとしては、正極集電体

の両面に正極活物質層を有するものが用いられる。また電解質が液体の場合、正極シートはその両面ともセパレータを介して設置されることになる。

【0023】長さ30cm、幅4.1cm、厚さ14μmの銅箔の片面の全面に、繊維状黒鉛90重量部とポリビニリデンフルオリド10重量部との組成物からなる厚さ60μmの負極活物質層を有する負極シート、該負極シート以上の長さおよび幅とを有するポリプロピレン製のセパレータ、並びに長さ14cm、幅3.9cm、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面全面にLiCoO₂ 90重量部、導電性黒鉛7重量部、ポリビニリデンフルオリド3重量部との組成物からなる厚さ73μmの正極活物質層を有する正極シートをそれぞれ用意した。また厚さ10μmのアルミニウム箔の一面にポリエステルラミネート層を、他面にポリプロピレンラミネート層を有する複合シートの2枚の3方を熱融着して封筒状とした外装体をも用意した。なお、前記の方法で測定した負極活物質層および正極活物質層の実効容量は、それぞれ260mAh、250mAhであり、その比は1.04:1であった。ついで上記の負極シートとセパレータとを重ね、且つ該セパレータを内側としてその中央で二つ折りし、正極シートをその二つ折りの層間に挿入設置した。かくして得たアセンブリを上記の外装体中に装填し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの1:1（容量比）混合溶媒1リットルあたりに1モルのLiPF₆を溶解した組成の非水系の液体電解質を含浸し、50mmHg以下に減圧下し、この減圧状態を保持したままで外装体の残る一方を熱融着にて封止して実施例のシート状リチウム二次電池を得た。

【0024】上記の実施例とは、使用した負極シートにおける負極活物質層の厚みを200μm（負極活物質層と正極活物質層との実効容量比は、2.5:1）としたことのみが異なる比較例のシート状リチウム二次電池を得た。

【0025】上記の実施例および比較例のシート状リチウム二次電池の特長は、つぎの通りである。

【初期放電容量】 実施例：250mAh、比較例：250mAh。

【電池総重量】 実施例：11g、比較例：15g。

【電池厚み】 実施例：0.65mm、比較例：0.85mm。

【釘貫通試験】 実施例：発火なし、比較例：発火なし。

【0026】

【発明の効果】本発明のシート状リチウム二次電池は、従来品以上にスペースファクター、軽量の点で優れ、しかも安全性が高いため、携帯型の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の上面図である。

【図2】図1におけるX-X部の断面図である。

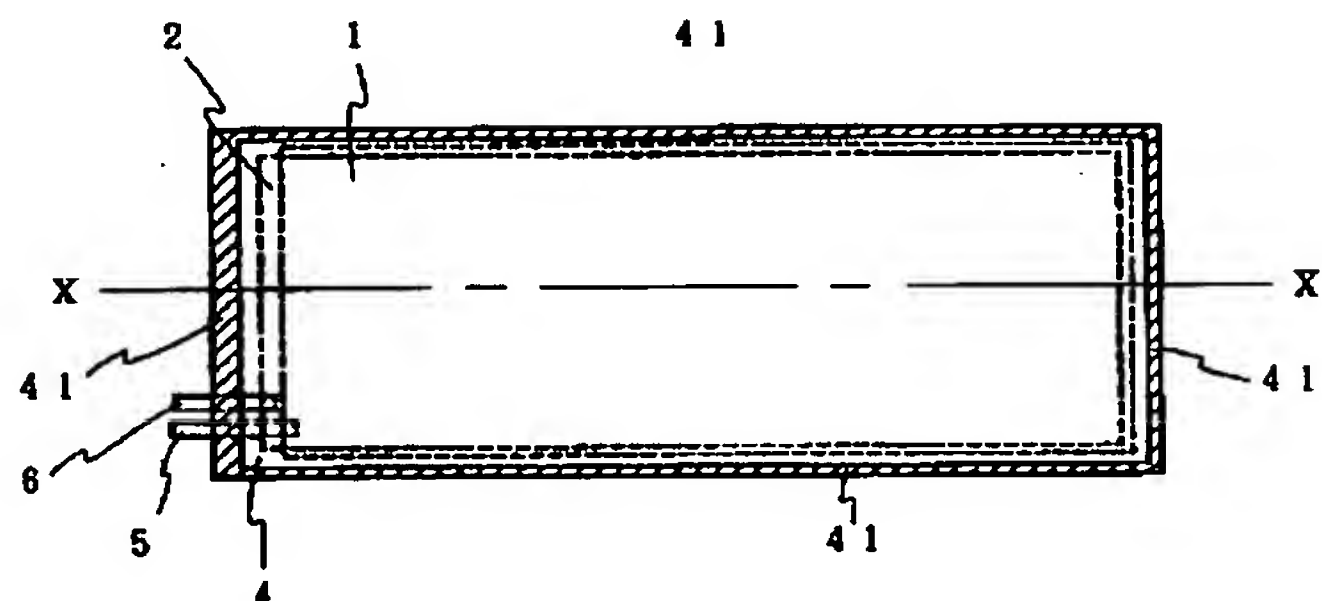
【符号の説明】

1 負極シート
12 負極活物質層
2 正極シート

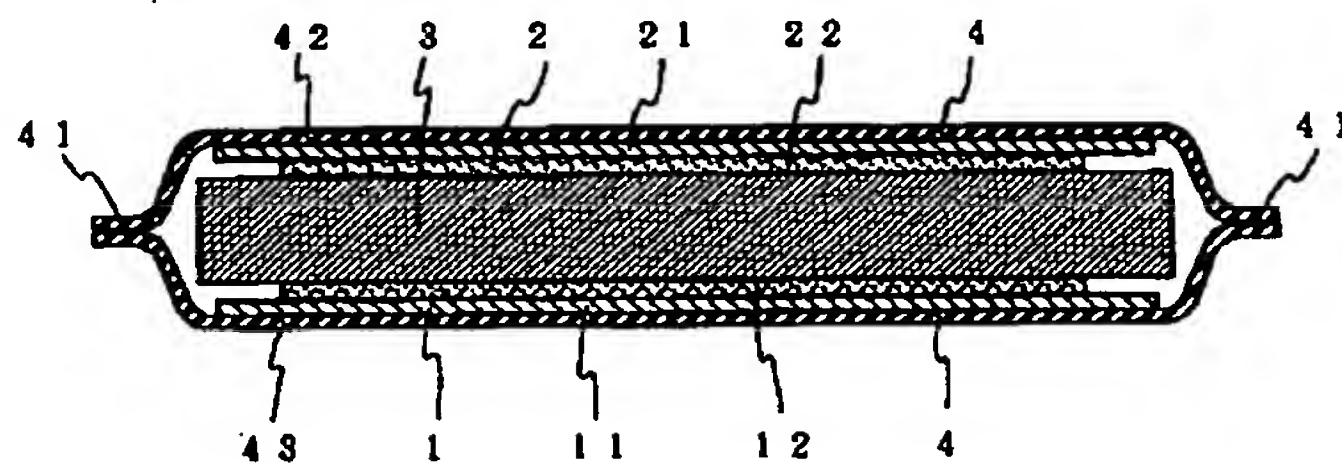
* 22 正極活物質層
3 セパレータ
4 外装体
5 負極ターミナル
6 正極ターミナル

*

【図1】



【図2】



1 負極シート
12 負極活物質層
2 正極シート
22 正極活物質層
3 セパレータ
4 外装体